パルス・ポラライザの腐蝕試験法としての解析並びに利用*

法 貴 四 郎** 石 山 豊 次**

Technical Application of "Pulse Polarizer"

Analysis and Utilization as Corrosion Testing Procedure

Shiro Hoki & Toyoji Ishiyama

By using a equivalent circuit, the behaviours of "PULSE POLARIZER" have been analysed approximately. Consequently, authors have recognized that its "Potential-Time" curves were classified in 3 cases as follows.

- 1) Vibration
- 2) 3) Non-Vibration

1 緒 言

先に本誌¹⁾及び電化誌^{2),3)}に筆者等はパルス・ポラライザを紹介し、若干の技術的利用を試みた。本論ではこれ等を一応総括し、基本的解明を行う。多少本誌の性格と趣を異にするとはいえ、果して特異な本装置が従来の腐蝕試験と合致するものであるかを最終的に究明し、今後の活用を期待するためには無意義ではあるまい。これが過去の経験的批判に対する解答ともなればさらに幸甚である。以下能う限り具体的例を挙げ解析を進める。

2 測 定 法

測定法は今迄度々反覆したので、簡略に記述する。第1図がパルス・ポラライザの略図である。測定法は先ずスイッチ S_1 を電源蓄電池側に倒し、コンデンサー C_1 を充電し終ったなら、 S_1 を反対に試験電解槽に切り換え、A が陽極又は陰極となるよう S_2 を操作する。そしてキー K を押す。すると C_1 の電荷は急速に電解槽中を流れる。この時の A の電位の時間変化を甘汞補助電極と組み合わせ増幅・記録する。かくて第2図の如き曲線を得、その型から、開始後わずか2, 3分の短時間で合金の耐蝕性を判定しようとするのである。

個々の実験事実⁴⁾測定回路^{2),5)}電気化学的究明⁵⁾の詳細は他誌を参照されたいが、最近改良例を第3図に示しておく。本論では直流過渡現象回路として本装置を電氣的に取り扱う。

3 解 析

まずパルス・ポラライザの等価回路を第4図の如く仮定する(仮定 I)。R は電解液の抵抗、 C_2 は電気二重層

In these differences, the measuring-method of Pulse Polarizer has been investigated by comparing the immersion-test for the efficiencies of various inhibitors and corrosion-resistances of alloys.

And authors have shown both coincide Systematically, giving the typical examples and the numerical calculations.

容量, r はこれと並列の抵抗, C_1 はパルス発生部のコンデンサーである。この仮定は近似的であるとはいえ、

第 1 図

C ; 100 μ F 試験電解槽 30~200 cc
A, B ; 電極 C, E : 甘汞電極

第 2 図

* 本委員会 29年7月 月例会議に発表
** 工業技術院 電気試験所

第 3 図

妥当性を欠くものではない。次に集中定数系と仮定し (仮定Ⅱ) Grahame と同様に取り扱う⁶⁾。C₁ に印加する電源電圧 E₀ は後に示す微分方程式の初期条件 E_s に導入してある。

従って第4図の回路から次の連立方程式が成立する。

$$iR + \int \frac{i_2}{C_2} dt = \int \frac{i}{C_1} dt \quad (1)$$

$$\int \frac{i_2}{C_2} dt = i_1 r \quad (2)$$

$$i_1 + i_2 = i \quad (3)$$

ただし電極界面の両端に表われる Ohmic Potential Drop は無視してある (仮定Ⅲ)。

この時、(1)(2)(3)を纏めて

$$\frac{d^2 i}{dt^2} + \left(\frac{C_1 R + C_1 r - C_2 r}{C_1 C_2 r R} \right) \frac{di}{dt} - \frac{i}{C_1 C_2 r R} = 0 \quad (4)$$

$$(4) \text{を略して } \frac{d^2 i}{dt^2} + k/h \frac{di}{dt} - \frac{i}{h} = 0 \quad (5)$$

ここで試料電極の“電流—電位”特性として Tafel 式

7) 又は類似の関係⁸⁾が成立するとすれば、過渡電流 i は、

$$i = w_1 e^{\frac{\alpha R_0 T}{zF} E} \quad (6)$$

w_1 は濃度その他を包括する係数, α は反応に特有の係数 ($\alpha < 1$) R_0 は気体定数, T は絶対温度, Z は原子価, F はファラデー, E は, 電極電位である。

(6)は簡略化し逆反応を無視し(仮定IV)

第 4 図

$$i = w_1 e^{\alpha E} \quad (7)$$

(7)を(5)に代入し解けば次の3つの場合を生ずる。

① $q > 0$ のとき (ただし $q = 4hn^2 + k^2n^2$)

$$E = pt \left(\frac{j}{SP} - \frac{nk - \sqrt{q}}{2hn^2p} \right) - \left[\ln \frac{(S + 2hn^2 e^{pt})}{[2hn^2 + S_3 - pt]} \right] \times \frac{kn - \sqrt{q}}{2hn^2p} \Big] + C_2 \quad (8)$$

$$P = \frac{\sqrt{q}}{2nh} \quad S = 2hn^2C_1 - 2hn^2$$

$$j = nk + \sqrt{q} - nkC_1 + \sqrt{q}C_1 \quad (9)$$

② $q = 0$ のとき

$$E = \frac{1}{2hn^2} 2hn \cdot \ln(t/hn + C_1) - nkt - C_2 \quad (10)$$

③ $q < 0$ のとき

$$E = \frac{1}{n} [\ln \cdot \cos(\frac{\sqrt{-q}}{2hn} t + C_1)] + \frac{2hn^3 kt}{\sqrt{-q}^3} + C_2 \quad (11)$$

以上の解を観察すれば③は振動, ①②は非振動型である。この解の数値計算をすることは煩雑であるため, 更に次の仮定を設け近似解を求める。それはパルス・ポライザ等の如き非定常現象の場合にも, 各瞬間毎に(7)式が成立し, 電位が変化するという仮定である。(仮定V)

(1)(2)(3)から

$$\frac{d^2 i_1}{dt^2} + (R + r - \frac{C_2}{C_1} r) \frac{1}{C_2 r} \frac{di_1}{dt} - \frac{i_1}{C_1 C_2 r} = 0 \quad (12)$$

$$\text{簡略化すれば, } \frac{d^2 i_1}{dt^2} + 2\varepsilon \frac{di_1}{dt} + P^2 i_1 = 0 \quad (13)$$

これは通常の振動方程式であり,

(a) $P^2 < \varepsilon^2$ のとき

$$i_1 = K_1 e^{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} + K_2 e^{(-\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} \quad (14)$$

電位

第 5 図

$$i_2 = C_2 r \frac{di_1}{dt} = C_2 r \left[K_1 (-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2}) e^{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} + K_2 (-\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - P^2}) e^{(-\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} \right] \quad (15)$$

$$i = i_1 + i_2 = (1 - 2C_2 r \varepsilon) (K_1 e^{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} + K_2 e^{(-\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t}) \quad (16)$$

(16)に(7)を代入し

$$E = \frac{1}{n} \left[\ln(K_1 e^{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t} + K_2 e^{(-\varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 - P^2})t}) \times (1 - 2C_2 r \varepsilon) - \ln w \right] \quad (17)$$

(i)初期条件として電位が時間0において切線方向に減少するとすれば

$$t=0: \frac{dE}{dt} = 0 \quad E = E_s$$

故に積分常数 K_1, K_2 は

$$K_1 = \frac{(\sqrt{\varepsilon^2 - P^2} + \varepsilon) w n E_s}{2\sqrt{(1 - 2C_2 r \varepsilon)}} \quad (18)$$

$$K_2 = \frac{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2}) w n E_s}{2\sqrt{\varepsilon^2 - P^2} (1 - 2C_2 r \varepsilon)} \quad (19)$$

これは第5図(イ)に相当する。

(ii)若し初期条件として電位が時間0に於て或る角度を持ち切線以外の方向に変化するとすれば,

$$t=0: \frac{dE}{dt} = -\delta \quad E = E_s \quad (\delta \text{は傾斜即ち方向余弦})$$

$$K_1 = \frac{(+\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2} - \delta n) w n E_s}{2\sqrt{\varepsilon^2 - P^2} (1 - 2C_2 r \varepsilon)} \quad (20)$$

$$K_2 = \frac{(-\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - P^2} + \delta n) w n E_s}{2\sqrt{\varepsilon^2 - P^2} (1 - 2C_2 r \varepsilon)} \quad (21)$$

これは第5図(イ)(ii)に相当する。

(b) $P = \varepsilon$ のとき

$$\text{同様に } i_1 = (K_1 + K_2 t) e^{-Pt} \quad (22)$$

$$i = i_1 + i_2 = e^{-Pt} \{ K_1 + K_2 t + C_2 r K_2 - PC_2 r (K_1 + K_2 t) \} \quad (23)$$

(23)に(7)を代入し

$$E = \frac{1}{n} [-Pt + \ln \{ K_1 + K_2 t + C_2 r K_2 - PC_2 r (K_1 + K_2 t) \} - \ln w] \quad (24)$$

初期条件として

$$t=0: F = E_s \quad \frac{dE}{dt} = 0$$

第 6 図

第 7 図

積分常数 K_1, K_2 は

$$K_1 = \frac{(1 - 2PC_2r)wenEs}{(1 - 2PC_2r + P^2C_2r)} \quad (25)$$

$$K_2 = \frac{P(1 - PC_2r)wenEs}{(1 - 2PC_2r + P^2C_2r)} \quad (26)$$

これは第6図(イ)に相当する。傾斜 δ を持つ場合は前と同じく処理すればよく、第6図(イ), (ロ)の如くなる。

(c) $P^2 < \epsilon^2$ のとき

$$i_1 = e^{-\epsilon t} (K_1 \cos t\sqrt{P^2 - \epsilon^2} + K_2 \sin t\sqrt{P^2 - \epsilon^2}) \quad (27)$$

$$i = i_1 + i_2 = e^{-\epsilon t} \{ (K_1 \cos t\sqrt{P^2 - \epsilon^2} + K_2 \sin t\sqrt{P^2 - \epsilon^2}) \times (1 - C_2r\epsilon) - C_2r\sqrt{P^2 - \epsilon^2} (K_1 \sin t\sqrt{P^2 - \epsilon^2} + K_2 \cos t\sqrt{P^2 - \epsilon^2}) \} \quad (28)$$

(28) に (7) を代入し

$$E = \frac{1}{n} \{ -\epsilon t + \ln \{ (K_1 \cos t\sqrt{P^2 - \epsilon^2} + K_2 \sin t\sqrt{P^2 - \epsilon^2}) (1 - C_2r\epsilon) - C_2r\sqrt{P^2 - \epsilon^2} (K_1 \sin t\sqrt{P^2 - \epsilon^2} + K_2 \cos t\sqrt{P^2 - \epsilon^2}) \} \} - \ln w \quad (29)$$

初期条件として

$$t=0, \quad E = E_s, \quad \frac{dE}{dt} = 0$$

積分常数として

$$K_1 = \frac{\{ \epsilon C_2r + (1 - C_2r\epsilon) \} wenEs}{\{ 1 - C_2r\epsilon \}^2 - C_2^2r^2(P^2 - \epsilon^2)} \quad (30)$$

$$K_2 = \frac{\{ \epsilon(1 - C_2r\epsilon) + C_2r(P^2 - \epsilon^2) \} wenEs}{\sqrt{P^2 - \epsilon^2} \{ (1 - C_2r\epsilon)^2 - C_2^2r^2(P^2 - \epsilon^2) \}} \quad (31)$$

上の解は第7図に相当する。

(8)–(17), (10)–(24), (11)–(29) の解は夫々対応するものであるから比較されたい。

以上は、すべて C_2, R, r が時間的に変化しないと仮定したものである(仮定Ⅵ)。しかし、かかる事は実際には考えられず、この変化の様相が化学反応の本質に密接な関係を示す場合が多い。又 C_2, r 等には当然漏洩電流その他の補正が行われねばならない(仮定Ⅶ)。例えば振動の場合、電流変化は線型ではなく、非線型(特に Van del Pol の弛緩振動⁹⁾)がより正確な近似であろう。が取扱いが困難であり本誌の性質から益々離れてしまうので割愛し、上の3種の場合が生ずることを傾向的にでも理解して頂ければ幸甚である。

4 考 察

茲で上の3種の区別が生ずる条件を吟味してみよう。

$$P^2 - \epsilon^2 = \frac{2R}{C_1C_2r} + \frac{2}{C_1C_2} - \frac{R^2}{C_2^2r} - \frac{2R}{C_2^2r} - \frac{4}{C_1C_2r} - \frac{1}{C_1^2} - \frac{1}{C_1^2}$$

従って定性的には(厳密な意味ではなく)

(a) R が大, r, C_1, C_2 が小のとき $P^2 < \epsilon^2$

実際には殆どすべての通常の場合がこの条件に合う。

例えば吸着型防蝕剤酸洗い用有機防蝕剤の殆ど全ての陰極曲線(非添加の場合は勿論)は第5図(ロ)(ハ)の如く急速な復極作用を示す。これは r の増加が微少で、むしろ C_1 の減少及び R の増大が支配的となるためと考えられる。時に第5図(ハ)型は、急激にパルスによる大電流(数又は数十 Amp)が通過するため、単又は数分子程度の防蝕剤吸着膜が龜裂し、B点で鉄素地が現われるが、再び吸着作用の恢復で $B \rightarrow C$ の如く電位が貴になると考えられる。

ゼラチン、カゼイン等の膠物質の拡散型防蝕剤では、上の場合よりも電位の時間変化が緩徐で第5図(イ)の如くなる。これは R が著しく大となるためである。

若し、電極表面が吸着膜ではなく、稍可溶性反応物で蔽われれば第5図(イ)の如く生成物の存在する間は $A \rightarrow B$ の如く貴の電位を示すが、之が直ちに溶液中に拡散するため、 $B \rightarrow C$ の如く電位は緩徐に降下する。

(b) (a) と次の (c) との中間の場合: $P = \epsilon$

R が (a) より稍小, r, C_1, C_2 が稍大の場合である。陰極曲線は殆ど (a) (c) に属するので、陽極曲線の一部が之に相当する。難溶性生成物(主に酸化物)が陽極表面を蔽い拡散して溶液中に移動する迄に可成りの時間を必要とする。

(c) $P^2 > \epsilon^2$

R が小, r, C_1, C_2 が大の場合である。 C_2 が大の場合の好例は電解研磨の場合である。電解研磨の際、電位が振動することはよく知られている^{10) 11)}。パルス・ポラ

写真 真

ライザの場合は勿論減衰振動である。r が大の場合は非水溶媒添加の時に現われる。

5 耐蝕性の判定

上の3種の場合について具体例を示せば写真の如くなる。(たゞし写真1~8はパルス・ポラライザの陽極曲線, 9~20は陰極曲線を示す。)

耐蝕性は防蝕剤の作用機構に応じて夫々適切な判定を行わねばならない^{(12) (13)}。

吸着防蝕剤の防蝕作用は、吸着量が多いこと、吸着速度が大きいこと等が必要である。従って前者はパルスを

印加する前の電位の大小、後者は印加後、初めの電位に戻る時間の大小で判明する。第8図にこの間の事情を示す。第1表の従来の浸漬試験の測定結果とよく合致している。

拡散防蝕剤の場合はより簡単であり、パルス・ポラライザ曲線の包む面積が大きい程防蝕効果がよい。ゼラチン添加の場合の濃度と防蝕効果の関係を第9図に示す。

表面変化防蝕剤も同一である。第10図にその測定結果を示す。

電位 (ボルト)

第8図

t が小, E₀ が大のものの程防蝕効果がある。

電位 (ボルト)

第9図

数字は硫酸1N中のゼラチンのグラム数, 大きい程防蝕効果がある。

第 10 図

(c) の電位振動の場合、耐蝕性は一応最も秀れている。均一溶解速度は 3 種の場合の中最も小さい。しかし C_2 が大きいことは表面の粗、即ち活性中心が多数存在することを意味し、局部腐蝕（点蝕、穿孔等）を生じ易い。これは経験的に H_2O_2 を加えれば加速されることが実証されているが、パルス・ポラライザ写真もこの事実と合致する。電解コンデンサーとなり得る Ti, Ta, Al等はすべてこの型に属する。

以上を総括して表示すれば第 2 表の如くなる。

6 数値計算

(a) $P^2 < \varepsilon^2$ の場合の実例

0.5N NaCl 溶液中の炭素鋼の場合

$$C_1 = 100 \mu F \quad C_2' = 20 \mu F/cm^2 \quad R' = 10 \Omega \cdot cm$$

$$r' = 100 \Omega \cdot cm \quad S = 0.1 cm^2 \quad l = 0.01 cm$$

但し、S は電極表面積、l は測定電極—補助電極 Tip 間の距離

(b) $P^2 = \varepsilon^2$ の場合の実例

0.1N HCl 溶液中の W 鋼の場合

$$C_1 = 10 \mu F \quad C_2' = 200 \mu F/cm^2 \quad R' = 200 \Omega \cdot cm$$

$$r' = 1000 \Omega \cdot cm \quad S = 0.1 cm^2 \quad l = 0.001 cm$$

(c) $P^2 > \varepsilon^2$ の場合の実例

50% Dioxan - 50% N NaOH 混合溶液中の Ta の場合

$$C_1 = 10 \mu F \quad C_2' = 2000 \mu F/cm^2 \quad R' = 400 \Omega \cdot cm$$

$$r' = 1000 \Omega \cdot cm \quad S = 0.1 cm^2 \quad l = 0.001 cm$$

以上種々の仮定を用い、極めて大まかな近似計算を行い、パルス・ポラライザの解析を行った。本論文によって、この特異な装置の腐蝕試験法としての性能が多少なりとも明らかになり、今後の応用に寄与し得るならば幸いである。

7 結 言

i) 等価回路を用いてパルス・ポラライザの挙動を解析した。

ii) その結果、電位の時間変化は振動及び 2 種の非振動の場合に判別される事を示した。

iii) この区別に従って、パルス・ポラライザの測定結果と耐蝕度の関係を基本的に追究し、各種の防蝕剤の効果及び耐蝕合金の性能等を調査し、浸漬法と比較し、合致を認めた。

iv) その各々の代表的な場合を例示し、数値計算の結果を附した。

(昭和 29 年 7 月 14 日受理)

文 献

- 1) 法貴, 石山: 防蝕技術資料, **2**, 176 (昭 28)
- 2) 石山: 電化, **22**, 232 (昭 29)
- 3) 石山: 同上, **22**, 228 (昭 29)
- 4) 石山: 金属, **23**, 374 (昭 28)
- 5) 石山: 電試研報 (第 534 号) **21** (昭 28)
- 6) Grahame: J. Phys. Chem., **57**, 257 (1953)
- 7) Tafel: Z. Phys. Chem., **50**, 641 (1905)
- 8) Glasstone, Laidler, Eyring: The Theory of Rate Processes, Chap. x (1941)
- 9) Van del Pol: Phil. Mag., **2**, 978 (1926); **3**, 63 (1927)
- 10) Hoar, Mowat: Nature, **165**, 64 (1950)
- 11) Meunier: Comp. Rend. de II Réunion du C. I. T. C. E., **242**, (1951)
- 同上 Comp. Rend. de III 同上 **247**, (1952)
- 12) 石山: 電化, **22**, 150 (昭 29)
- 13) 石山: 電試彙報, **17**, 805 (昭 28)

第 1 表

溶 液	腐 蝕 速 度 (in/yr)
1/10N H_2SO_4 のみ	—
Nitrobenzene	0.153
n-Butylamine	0.072
Thiourea	0.021

第 2 表

分 類	条 件	図 示	例	主に認められる極性	添 加 物 質 例 (銅に対する)
(a)	$P^2 < \varepsilon^2$	(イ)	拡散防蝕剤	陰, 陽極	ゼラチン, カゼイン等の膠物質
		(ロ)	吸着及び拡散防蝕剤	同 上	大部分の酸洗い用防蝕剤
		(ハ)	表面変化及び吸着防蝕剤	陰, 陽極	Na_2SO_3 , 尿素
		(ニ)	表面変化防蝕剤	陽極	Na_2HPO_4 , Na_2CrO_4 , Na_2SiO_3
		(ホ)	吸着防蝕剤	陰極	チオ尿素, Na_2SO_3 , $NaNO_2$
(b)	$P^2 = \varepsilon^2$		拡散及び表面変化防蝕剤	陰, 陽極	(a) の (イ) (ロ) (ハ) (ニ) の特殊の場合
(c)	$P^2 > \varepsilon^2$		表面変化防蝕剤	"	H_2O_2 , 非水溶媒 (Dioxan, C_2H_5OH 等)